Über
Kuppelung von Diazoniumverbindungen bei Gegenwart von Pyridin.

Inaugural-Dissertation

zur

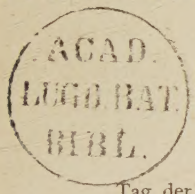
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen



vorgelegt von

Siegfried Eilles

aus Augsburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1908.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1908.

34

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. O. Fischer.

Dekan: Herr Professor Dr. Hensel.

Meiner Mutter

und

dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549828_0024

Einleitung.

Auf die Wichtigkeit der Darstellung von Diazoamidoverbindungen und Azofarbstoffen ist so oft aufmerksam gemacht worden, daß es überflüssig ist, hier darauf zurückzukommen. Seit Peter Grieß' bahnbrechenden Entdeckungen ist ja die Literatur hierüber ins Ungemessene angewachsen. Daher kommt es, daß die Diazoniumgruppe und ihre Umwandlungen zu den bestuntersuchten Substanzen der ganzen Chemie gehören. Neuere Untersuchungen können daher im wesentlichen nur noch in einzelnen Details Ergänzungen bringen, die allerdings beim Arbeiten mit diesen Substanzen oftmals von Vorteil sind.

Wenn ich mich im folgenden mit der Kuppelung von Diazoniumsalzen mit Basen und anderen Körpern wie Pyrrol beschäftigte, so habe ich doch mein Hauptaugenmerk auf solche leicht zersetzliche Azokörper gerichtet, die wie die Azoverbindungen des β-Naphtylamins, Diphenylamins etc. besonders empfindlich gegen Säuren sind.

Bei der Herstellung solcher Substanzen leistet das Pyridin eine hervorragend gute Rolle, so zwar, daß seit O. Fischer[1]) hierüber eine ganz kurze Mitteilung gemacht hat, man dem Pyridin als Zusatz bei Azokuppelungen bereits in einer ganzen Reihe von Patentanmeldungen begegnet, da die Technik sofort die Bequemlichkeit der Methode erkannt hat.

[1]) Chem. Zeit. 1904.

Man ist seit dieser Zeit in der Lage, besonders die empfindlichen Benzolazopyrrole sowie die Azo-Naphtylamine viel leichter rein darzustellten wie früher durch Zusätze von Karbonaten, Acetaten etc. bei der Kuppelung.

Bei der Reduktion von Azofarbstoffen zu Basen ist in der letzten Zeit durch die schönen Versuche von Grandmougin [1]) ein neues Mittel, nämlich Natriumhydrosulfit verwendet worden, das überraschend leicht zu reinigende Aminoverbindungen liefert.

Ich habe mich dieses Mittels ebenfalls bei der Reduktion von Benzol-azo-β-β-Dinaphtylamin bedient und gefunden, daß das Reduktionsverfahren Grandmougins ausgezeichnet ist. Dabei wurde gefunden, daß ein kleiner Zusatz von Zinkstaub die Reaktion katalytisch sehr begünstigt, wodurch erheblich an Hydrosulfit gespart wird. Die Ursache ist leicht einzusehen, da die bei der Reaktion entstehende schweflige Säure vom Zink wieder zu Hydrosulfitsalz reduziert wird. So konnte ich nunmehr leicht das α-Amino-β-β-Dinaphtylamin gewinnen und dieses Orthodiamin genauer untersuchen.

Anmerkung: Wie Herr Professor O. Fischer gefunden hat und mir mitteilte, eignet sich das Hydrosulfit in Kombination mit etwas Zinkstaub vorzüglich zur Darstellung von Leukoverbindungen von Triphenylmethanfarbstoffen. Besonders schön läßt sich z. B. auf diesem Wege Paraleukanilin aus Pararosanilin, ferner die Leukobasen des Malachitgrüns, des Methylvioletts etc. darstellen. Diese Versuche werden im chem. Laboratorium zu Erlangen ausgeführt und sind Herrn A. Fritzen übertragen, der darüber bald berichten wird.

[1]) 1. Ber. 1906 und 1907.

Experimenteller Teil.

I. Kuppelungen von Diazoniumsalzen mit verschiedenen Basen und anderen Körpern.

A. Darstellung von Benzol-azo-α- und β-Naphtylamin.

Einen besonderen Vorteil bietet die Verwendung von Pyridin bei der Kuppelung von α- und β-Naphtylamin schon deshalb, weil sich die beiden Körper viel leichter darin auflösen als in Alkohol. Die Angaben in der Literatur über die chemische Zusammensetzung der β-Naphtylaminverbindung fand ich sehr verschieden. Während Peter Grieß[1]) die Verbindung als einen Azokörper anspricht, behauptet T. A. Lawson[2]), daß es eine Diazoverbindung sein müsse von der Formel: $C_{10}H_7NH \cdot N_2C_6H_5$, da er beim Kochen mit verdünnten Säuren Stickstoff entwickelt. Meldola[3]) dagegen verwirft beide Ansichten. Da keine Angaben über die Menge des entwickelten Stickstoffes vorlagen, war es mir interessant zu sehen, ob nicht vielleicht ein Gemisch beider vorliege und suchte die Stickstoffmenge mittelst eines Azotometers quantitativ festzustellen.

---

[1]) Ber. 15, 2191 (1882).

[2]) Ber. 18, 798 (1885).

[3]) Journ. chem. Soc. 107 (1884).

Ich stellte mir den Körper folgendermaßen her:

3,25 g Anilin
7,9 g konz. Salzsäure
30,0 g H_2O
ungefähr 2,5 g $NaNO_2$

— eintragen der mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischten kalten Flüssigkeit (Eis) in eine Lösung von

5,5 g β-Naphtylamin
in 20—30 g Pyridin;

umkristallisieren aus Alkohol.

Ausführung der Stickstoffbestimmung:

In einem CO_2-Entwicklungsrohr erhielt ich durch gelindes Erwärmen von $NaHCO_3$ einen gleichmäßigen Strom von CO_2-Gas, das zur Verdrängung der Luft in dem übrigen Apparate diente. In einem Rundkolben von 250 ccm bewirkte ich die Zersetzung der abgewogenen Menge des Körpers mit 20%iger Schwefelsäure durch leichtes Erhitzen mit einer kleinen Bunsenflamme.

0,1301 g Subst. gaben 12,4 ccm N bei 16° u. 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3$: 11,33%
Gefunden: 10,84%.

Bei der Behandlung des Körpers mit konz. Salzsäure glaubte ich eine Veränderung desselben wahrzunehmen, die sich durch die neuen Versuche von Herrn Prof. M. Busch mit Dr. Heller aufklärte.

Bei dem α-Naphtylaminkörper ergab sich keine N-Entwicklung.

---

[1]) Dissertation Dr. Hellers 1907; Einwirkung von konz. HCl auf Azokörper.

B. Kuppelung mit Diphenylamin.

Zahlreiche Versuche sind in der Literatur nachzuweisen über Kuppelungen mit Diphenylamin. Die darin erwähnten Schwierigkeiten bei der Darstellung werden durch die Anwendung von Pyridin bedeutend verringert. Die Angaben im Zentralblatt[1]) lauten alle dahin, daß die Diazoaminoverbindungen nur als Öle zu erhalten sind und es niemals gelungen wäre, sie zum Kristallisieren zu bringen. Auch O. N. Witt[2]) schreibt, daß es ihm niemals gelungen wäre, aus dem erhaltenen Öle einen kristallinischen Körper zu bekommen. Erst auf Umwegen erhielt er einen Azokörper kristallinisch vom S.P. 72°.

Die Hauptursache, warum diese Verbindungen nur als Öle bekannt sind, scheint mir darin zu liegen, daß sie durch Zersetzungsprodukte der Diazoniumsalze verunreinigt sind. So findet z. B. bei der Darstellung von Phenylaminoazobenzol[3]) eine sehr bedeutende Gasentwicklung statt, die scheinbar keine Berücksichtigung fand. Witt arbeitet bei einer Temperatur von 15°, während sogar durch eine Abkühlung mittelst einer Eismischung die Gasentwicklung sich in diesem Falle nicht vermeiden läßt. Es zersetzt sich also offenbar die Diazoniumverbindung, welcher Vorgang durch die Anwesenheit von Diphenylamin noch begünstigt wird. O. N. Witt erhält aus dem sich abscheidenden Öle nur auf Umwegen einen Azokörper vom S.P. 72°. Doch bin ich durch meine Versuche

---

[1]) Léon Vignon und A. Simonet, Zentralblatt 17, 80, 517, 1246, 1539 (1905).

[2]) Ber. 12, 259 (1879); Beilstein IV, 1356.

[3]) Ber. 12, 557 (1879).

zu der Ansicht gekommen, daß bei der Anwendung von Pyridin und starker Abkühlung ein Diazokörper erhalten wird, dessen Schmelzpunkt ziemlich niedrig liegen muß. Der mit Diphenylamin noch verunreinigte Körper zeigte einen S.P. von 46°.

Ich verfuhr bei der Darstellung folgendermaßen: Ich diazotierte Anilin auf die gewöhnliche Art und Weise und setzte schon zur Diazolösung Pyridin. In diese durch Eismischung stark abgekühlte Flüssigkeit trug ich im Laufe einer halben Stunde die Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Diphenylamin in Pyridin — ebenfalls stark abgekühlt — in kleinen Portionen ein. Man läßt noch eine halbe Stunde in der Eismischung stehen, gießt dann das Ganze in Eiswasser und wäscht so lange mit Wasser aus, bis die ölige Abscheidung erstarrt ist. Die rotgelbe Masse wäscht man mit kaltem Gasolin aus und krirtallisiert den helleren Rückstand aus Gasolin um. Doch ist eine vollständige Reinigung auf diesem Wege infolge der gleich leichten Löslichkeit des Diphenylamins in Gasolin vielleicht nicht möglich.

Bedeutend bessere Resultate erzielte ich in dieser Hinsicht bei Anwendung von Parachloranilin. Die Reinigung dieses Körpers läßt sich deshalb leichter erreichen, weil er sich in Gasolin sehr schwer löst, etwa vorhandenes Diphenylamin somit in Lösung bleibt. Auch wird durch die starke Abkühlung mit einer Eismischung die sonst bei der Darstellung beobachtete Gasentwicklung vollständig hintangehalten. Auch hier verfuhr ich wie oben und trug die Diphenylaminlösung in die mit Pyridin versetzte Diazolösung ein. Die getrocknete rotgelbe Masse wird mit kaltem Gasolin ausgewaschen und der Rückstand in Gasolin

unter vorsichtigem Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols durch Erhitzen auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Es kristallisiert ein orangegelber Körper aus vom Schmelzpunkte 139°.

0,1179 g Subst. gaben 0,3070 CO_2 und 0,0496 H_2O
0,1033 g „ „ 0,2638 CO_2 „ 0,0410 H_2O.

C = 71,07% H = 4,65%
C = 69,63% H = 4,45%.

Berechnet für: $C_{18}H_{14}ClN_3$
C = 70,25% H = 4,55%.

C. Pyrrolazo-Verbindungen.

Vorzüglich bewährte sich die Pyridinmethode auch bei der Darstellung von Pyrrolazoverbindungen.

Pyrrolazoparatoluidin[1]) ließ sich leicht in größerer Menge darstellen und zwar verfährt man dabei am besten in folgender Weise: Vor allem empfiehlt es sich, einen kleinen Überschuß von Pyrrol (etwa 10%) anzuwenden.

Pyrrol 11,0 g, Pyridin 30,0 g mischt man mit Alkohol 500 g und kühlt in Eis stark ab. Während dessen diazotiert man p-Toluidin 16 g, konz. HCl 34 g, H_2O 100 g mit ungefähr 11,0 g $NaNO_2$. (Prüfung mit Natriumacetatlösung bis keine Trübung mehr erfolgt.) Dann gibt man diese Diazolösung zu obiger Flüssigkeit, die sich intensiv gelb färbt und bei beständigem Umrühren nach einiger Zeit orangegelbe Kristalle abscheidet. Man kühlt dabei immerwährend durch Einwerfen von Eisstückchen und vervollständigt die Ausfällung durch Zusatz von Eiswasser. Nach kurzer Zeit saugt man den Niederschlag ab. Durch fraktionierte Kristalli-

[1]) O. Fischer u. Hepp, Ber. 19, 2254 (1886); Beilstein IV, 1483.

sation erhält man lange hellgelbe flache Nadeln vom S.P. 82°.

Zu bemerken ist hier noch die Flüchtigkeit der Pyrrolverbindungen mit H_2O-Dämpfen. Leider läßt sich davon zur Reinigung kein Gebrauch machen, da sie ziemlich schwer flüchtig sind und allzulanges Erhitzen zu Zersetzungen führt.

Sehr interessant wäre es nun gewesen, ein Reduktionsprodukt aus dieser Verbindung abzuspalten. Die Versuche wurden auf dreierlei Art und Weise angestellt; doch scheint das Reduktionsprodukt so wenig beständig zu sein, daß die Versuche ergebnislos verliefen und leider aufgegeben werden mußten. Die Reduktion wurde ausgeführt mit Na-Alkoholat, Zinn und Salzsäure und mit Natriumhydrosulfit.

Einige Versuche Orthoamidobenzoesäure und Pyrrol zu kuppeln ergaben zwar die Möglichkeit der Darstellung, scheiterten aber an der allzugeringen Ausbeute.

D. Kuppelungen von O-, m- und p-Nitranilin, sowie Anthranilsäure mit ββ-Dinaphtylamin.

Die Darstellung dieser Verbindungen bewerkstelligte ich wie folgt:

Eine bestimmte Menge ββ-Dinaphtylamin wurde in Pyridin (etwa zu 15—20%) gelöst, was auf dem Wasserbade leicht gelang. Die berechnete Menge Nitranilin bezw. Anthranilsäure wurde mit $NaNO_2$ in stark salzsaurer Lösung diazotiert, wobei man das $NaNO_2$ direkt in festem Zustande in kleinen Portionen in die Lösung einträgt, indem man diese zugleich durch

Einwerfen von Eisstückchen stark abkühlt. Es hat dies den Vorzug, daß sich die HNO_2 vom Boden der Flüssigkeit aus durch die ganze Lösung hindurch gleichmäßiger verteilt. Die eiskalte Diazolösung gießt man nun in kleinen Portionen zu der gelben Pyridinlösung der Base.

Orthoverbindung. Trägt man Diazo-o-nitrobenzolchlorid in die Pyridinlösung der Base ein, so färbt sich die Flüssigkeit schwarzblau und scheidet sich der Körper auf Zusatz von Eiswasser in feinen Nädelchen von dieser Farbe ab.

Metaverbindung. Die hellste Farbe zeigt die Metaverbindung. Aus der roten Lösung scheidet sich der Körper in Form kleiner goldglänzender roter Blättchen ab.

Paraverbindung. Hier spielt die Färbung der Flüssigkeit mehr ins Violette und die sich abscheidenden Kristalle sind stark glänzend, braunviolett.

Alle Verbindungen sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Benzol, Ligroin, Pyridin löslich, welch letzteres sowie Benzol sich am besten zum Umkristallisieren eignen.

Es sei noch erwähnt, daß das Diazoniumchlorid des Metanitranilins ziemlich schwer löslich ist, was jedoch für die weitere Verwendung gleichgültig ist.

Die Analysenresultate entsprechen der Formel: $C_6H_4(NO_2)N_2 \cdot C_{10}H_6NHC_{10}H_7$.

1. Orthoverbindung: 0,1526 g Subst. gaben 0,4169 CO_2 und 0,0612 H_2O.

2. Metaverbindung: 0,1445 g Subst. gaben 0,3945 CO_2 und 0,0585 H_2O.

3. Paraverbindung: 0,1473 g Subst. gaben 0,4032 CO_2 und 0,0592 H_2O.

1. C = 74,37 % H = 4,45 %
2. C = 74,47 % H = 4,5 %
3. C = 74,55 % H = 4,49 %.

Berechnet für: $C_{26}H_{18}N_4O_2$

C = 74,64 % H = 4,326 %.

Benzoesäureazo-$\beta\beta$-Dinaphtylamin.

Diese Verbindung stellte ich in analoger Weise dar wie die vorhergehenden, indem ich die diazotierte O-Amidobenzoesäure zur Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge $\beta\beta$-Dinaphtylamin in Pyridin (15 %ige Lösung) gab. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot mit einem Stich ins Violette und es kristallisiert ein Körper von gleicher Farbe aus. Es sind feine Nadeln. Er löst sich ziemlich schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Man darf beim Umkristallisieren — es geschah aus Xylol — nicht allzu stark und zu lange erhitzen, da sich sonst wahrscheinlich infolge von geringer Zersetzung Kristalle von hellerer Farbe mitabscheiden. Darauf ist wohl auch das von der Berechnung abweichende Analysenresultat zurückzuführen.

$C_6H_4COOHN_2 \cdot C_{10}H_6NHC_{10}H_7$.

0,1256 g Subst. gaben 0,3644 CO_2 und 0,0536 H_2O.

C = 79,06 % H = 4,77 %.

Berechnet für: $C_{27}H_{19}N_3O_2$

C = 77,02 % H = 4,59 %.

Ein paar negative Resultate mögen auch erwähnt sein, die in zahlreichen Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen in Konzentration und Tem-

peratur erhalten wurden. Die Versuche erstreckten sich auf das Kuppeln von Benzimidazol und Alizarin.

Während ersteres eine Verbindung eingeht, die sich jedoch schwer abscheiden läßt, kuppelt Alizarin überhaupt nicht.

Ebenso ergebnislos waren die Versuche Paranitrophenol auf einfachem Wege zu kuppeln.

II. Darstellung und Untersuchung des α-Amino-ββ-Dinaphtylamins.

A. Darstellung von Benzolazo ββ-Dinaphtylamin.
B. Reduktion desselben mit Na-Hydrosulfit.
C. Reaktionen des dabei erhaltenen Diamins.

A. 27 g ββ-Dinaphtylamin wurden in 200 g Pyridin gelöst durch Erwärmen auf dem Wasserbade. 9,5 g Anilin, 23,3 g konz. HCl, 50 g H_2O mit ungefähr 7 g $NaNO_2$ diazotiert. Letztere Diazolösung gibt man sehr langsam in die abgekühlte Pyridinlösung. Durch Zusatz von Eisstückchen vervollständigt man die Ausfällung des Körpers in kleinen roten Kristallen. S.P. 139°.

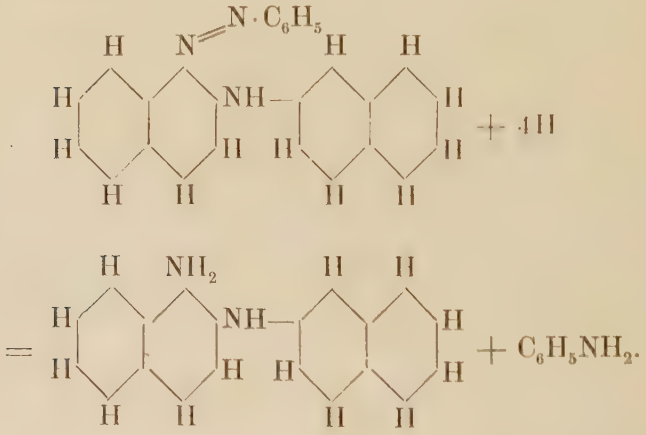
B. Reduktion desselben mit Na-Hydrosulfit unter Zusatz von etwas Zinkstaub.

10 g des Azokörpers löst man in einer Mischung von 200 g Pyridin und 150 g Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflußkühlers. Man erhält die Lösung im Sieden und gibt im Laufe von $1^1/_2$—2 Stunden ungefähr 60 g Na-Hydrosulfit zu und zwar in kleinen Portionen in wenig Wasser gelöst, da sich die wässerige Lösung leicht zersetzt. Siedesteinchen und sehr häufiges Um-

schütteln sind unbedingt nötig. Um gegen Ende die Reduktion zu beschleunigen, setzt man etwa 5—10 g Zinkstaub ebenfalls in kleinen Portionen bei.

Nachdem die Reduktion beendet ist — die Flüssigkeit wird nahezu farblos —, läßt man ein paar Minuten absitzen und filtriert heiß die Pyridin-Alkohollösung von der am Boden befindlichen wässrigen Flüssigkeit ab. Durch Zusatz von heißem Wasser fällt dann ein gelblicher Niederschlag aus.

Zur Weiterverarbeitung kristallisierte ich ihn aus Xylol um, aus dem er fast quantitativ sich wieder abscheidet.



0,1838 g Subst. gaben 15,8 ccm N-Gas bei 19° u. 746 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$ N = 9,85%
Gefunden N = 9,65%.

0,1306 g Subst. gaben 0,4050 CO_2 und 0,0685 H_2O.

C = 84,47% H = 5,8%.

Berechnet für: $C_{20}H_{16}N_2$

C = 84,50% H = 5,6%.

Salze des Diamins.

Dieselben sind, wenigstens in Lösung, ziemlich zersetzlich; denn durch längeres Erhitzen oder Stehen werden die Flüssigkeiten stark gefärbt. Infolgedessen stößt man bei ihrer Darstellung auf Schwierigkeiten, zumal sich die Salze teilweise viel leichter lösen als das Amin selbst.

Das salzsaure Salz stellt man am besten in folgender Weise her:

2 g feingepulvertes Diamin werden in etwa 100 g absolutem Alkohol verteilt und unter Umschütteln gut getrocknetes HCl-Gas eingeleitet. Es entsteht zuerst eine schwach rötlich gefärbte Lösung, aus der sich bei längerem Einleiten das salzsaure Salz in Form ganz feiner weißer Nadeln abscheidet. Wie die Versuche ergaben, dissoziiert das Salz sehr leicht, weshalb beim Umkristallisieren Vorsicht zu gebrauchen ist. Das reinste Salz erhielt ich dadurch, daß ich das feingepulverte Salz in einer zur Lösung hinreichend erscheinenden Menge heißen absoluten Alkohols verteilte, HCl-Gas einleitete und dann am Rückflußkühler erhitzte unter Zugabe kleiner Mengen alkoholischer Salzsäure, bis Lösung eingetreten war, und im luftleeren Exsikkator erkalten ließ. Die abgeschiedenen weißen Kristalle saugte ich ab und befreite sie von der anhängenden Salzsäure durch Waschen mit Alkohol und Äther.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2685 g Subst. gaben 0,1150 AgCl.

Berechnet für: $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HCl$ $Cl = 11{,}07\,\%$
Gefunden $Cl = 10{,}59\,\%$.

Die Differenz im Analysenresultat läßt sich wohl damit erklären, daß trotz der größten Vorsicht, die am obersten Teile hängenden Anteile der Substanz durch die NO_2-Dämpfe schon während des Zuschließens der Röhre sichtbar angegriffen werden.

Zur Darstellung des Pikrates gibt man zu der in heißem absolutem Alkohol verteilten feingepulverten Substanz eine heiße Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Pikrinsäure in Alkohol. Es scheiden sich alsbald braune Nadeln ab, die sich jedoch schwer aus Alkohol umkristallisieren lassen. Es ist mir nicht gelungen, ein exaktes Analysenresultat zu erhalten.

0,1409 g Subst. gaben 0,2883 CO_2 und 0,0430 H_2O.

$C = 57{,}11\%$ $H = 3{,}44\%$

0,0849 g Subst. gaben 0,1751 CO_2 und 0,0278 H_2O.

$C = 56{,}19\%$ $H = 3{,}66\%$

Berechnet für: $C_{20}H_{16}N_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$

$C = 60{,}82\%$ $H = 3{,}92\%$

Berechnet für: $C_{20}H_{16}N_2 + 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$

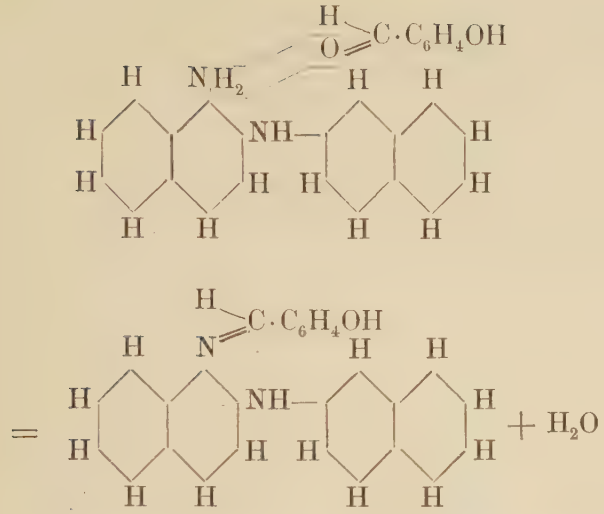
$C = 51{,}7\%$ $H = 2{,}9\%$.

Es scheint also ein Gemisch des Mono- mit dem Dipikrat vorzuliegen.

Einwirkung von Aldehyden auf Orthoamino-$\beta\beta$-Dinaphtylamin.

Als Beispiel für diese Reaktion stellte ich das Derivat des Salizylaldehyds dar.

Das erhaltene Produkt ist ein prachtvoll rotgelber Körper, dessen Kristalle sich warzenförmig an der Gefäßwand ansetzen.



0,1358 g Subst. gaben 0,4141 CO_2 und 0,0680 H_2O.

C = 83,17% H = 5,534%.

Berechnet für: $C_{27}H_{20}N_2O$

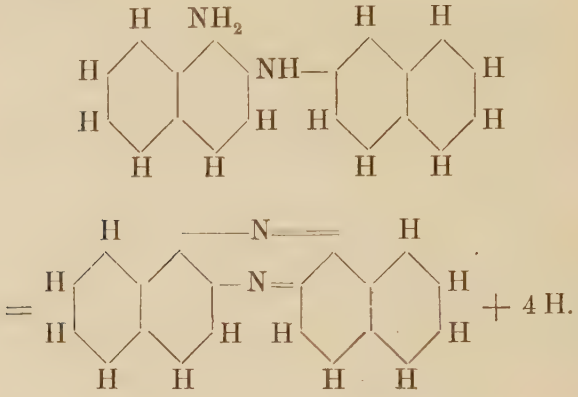
C = 83,31% H = 5,194%.

Oxydation des Diamins zu einem symmetrischen Dinaphtazin.

Die Oxydation bewerkstelligte ich durch Erhitzen mit Bleioxyd. Dadurch werden dem Diamine 4 H entzogen.

In eine unten zugeschmolzene Röhre gibt man 2 cm PbO und darauf eine innige Mischung des Diamins mit PbO und darauf wieder etwas PbO. Man legt nun die Röhre so in einen Verbrennungsofen, daß etwa 10 cm davon herausragen und erhitzt mit kleinen Flammen. Dabei sublimiert ein gelber Körper, der sich in Form von Nadeln an den kalten Stellen des Rohres festsetzt. Diesen Teil sprengt man dann

ab und kocht ihn mit Xylol aus. Aus diesem kristallisieren lange, gelbe, seidenglänzende Nadeln vom S.P. 243°.



Charakteristisch sind die beiden Farbenreaktionen:

Mit konz. H_2SO_4 tritt Blaufärbung ein; mit Eisessig entsteht eine gelbe, grün fluoreszierende Lösung.

Behandlung des Diamins.

a) Mit Eisessig + 10% Essigsäureanhydrid.
b) Mit Essigsäureanhydrid.

a) Übergießt man α-Amino-$\beta\beta$-Dinaphtylamin mit Eisessig + 10% Essigsäureanhydrid, so bildet sich nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade eine Lösung, die je nach der Dauer des Erwärmens mehr oder weniger rötlich gefärbt ist. Dieselbe scheidet auf Zusatz von H_2O einen weißen kristallinischen Körper ab, der leicht und quantitativ aus 90% Alkohol in Form feiner seidenglänzender weißer Nadeln, die meist in Büscheln zusammenhängen, umkristallisiert werden kann.

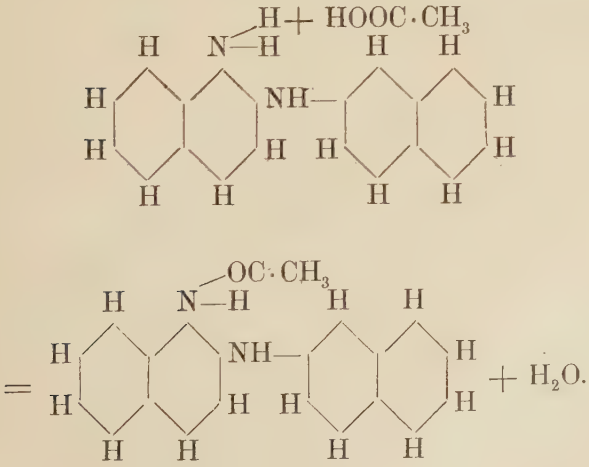
Durch die bei Anwendung von Xylol als Umkristallisierungsmittel bedingte höhere Temperatur scheint der Körper eine kleine Veränderung zu erleiden, da die weißen Kristalle einen Stich ins Rote erhalten, welche Farbe beim Umkristallisieren aus Alkohol wieder verschwindet.

Das Ergebnis der Analysen zeigte, daß sich ein Monoacetylderivat gebildet hatte.

Der S.P. desselben lag bei 214°.

Bedingung bei diesem Versuche ist, daß das Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade nur so lange fortgesetzt wird, bis der Aminokörper in Lösung gegangen ist. Je länger man das Erhitzen fortsetzt, desto dunkler wird die Farbe der Flüssigkeit, bis zu schwarzrot. Aus ihr scheiden sich dann auf Zusatz von H_2O schwarzrote harzige Flocken ab.

Die Einwirkung des Eisessigs läßt sich durch folgende Formel zum Ausdruck bringen:



0,1273 g Subst. gaben 9,6 ccm N-Gas bei 17° u. 746 mm.

Gefunden: N 8,5%.

Berechnet auf $C_{22}H_{18}N_2O$ — N 8,5%.

0,1 g Subst. gaben 0,2953 CO_2 und 0,0534 H_2O.

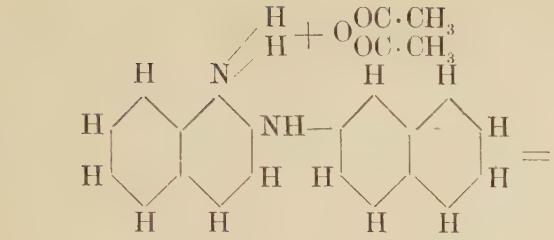
C = 80,5% H = 5,9%.

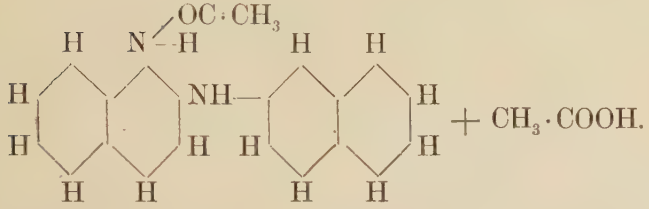
Berechnet für: $C_{22}H_{18}N_2O$

C = 80,9% H = 5,5%.

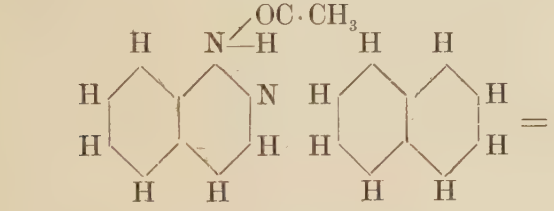
b) Behandelt man das Diamin mit Essigsäureanhydrid, so erfolgt die Umwandlung in das eben erwähnte Monoacetylderivat schon in der Kälte oder bei ganz leichtem Erwärmen. Die Reaktion vollzieht sich fast momentan und läßt sich die Umwandlung des gepulverten Diamins von gelblicher Farbe zu einer weißen Masse aus dicht zusammenhängenden feinen Nadeln direkt wahrnehmen. Die abfiltrierte grünliche Mutterlauge nimmt beim Verdünnen mit H_2O rötliche Farbe an und scheidet schließlich einen Körper ab, der sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als das gleiche Acetylderivat durch den gleichen Schmelzpunkt von 214° erwies. Viel energischer wirkt Essigsäureanhydrid in der Hitze. Läßt man nämlich dasselbe bei seiner Siedetemperatur von 140—150° etwa 2 bis 3 Stunden auf den Aminokörper einwirken, so verläuft die Reaktion in folgender Weise: Man beobachtet zunächst auch die Bildung des obigen Monoacetylderivates. Dasselbe geht jedoch bei steigender Temperatur in Lösung und es entsteht eine dickliche rötlichbraune Flüssigkeit. Hierbei findet eine weitere Wasserentziehung statt.

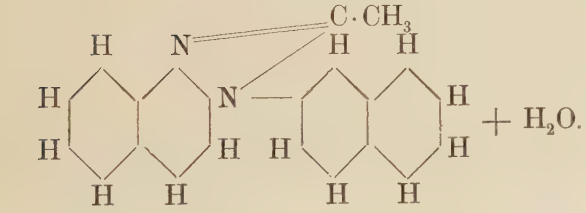
Zunächst bildet sich das Monoacetylderivat:





und daraus entsteht durch H_2O-Abspaltung das Naphtimidazol:





Diesen Körper nach beendeter Reaktion zur Abscheidung zu bringen, hat seine großen Schwierigkeiten, wenigstens ihn in kristallisierter Form zu erhalten. Gießt man die Lösung ins Wasser, so fällt sie zuerst in schweren Tropfen zu Boden und beim

Umrühren erhält man eine milchig weiße Flüssigkeit, in der die Verbindung in öligem Zustande verteilt ist und sich erst nach langer Zeit in festem erstarrtem Zustande (nicht kristallinisch) abscheidet. Auch in folgender Weise, doch so am besten erhielt ich den Körper nur in fester, nicht aber in kristallinischer Form: Ich destillierte das Essigsäureanhydrid ab und kochte die resultierende bräunliche zähe Flüssigkeit mit H_2O aus. Dieselbe erstarrte zu einer festen gelblichen Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben ließ.

Es blieb somit zur Herstellung von Analysenmaterial nichts anderes übrig, als zu versuchen, ein Salz zu erhalten. Dies gelang nun sehr gut mit alkoholischer Salzsäure. Das salzsaure Salz löst sich in heißem absolutem Alkohol, aus dem es sehr gut und fast quantitativ wieder auskristallisiert, indem es sich in Form kleiner Wärzchen von weißgrauer Farbe an den Wandungen des Gefäßes absetzt.

Die Halogenbestimmung gab die erwartete Formel: $C_{22}H_{16}N_2 + HCl$.

0,1726 g Subst. gaben 0,0720 AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2 + HCl$ — Cl = 10,3 %
Gefunden Cl = 10,11 %.

Salze des Imidazols

Die Darstellung des salzsauren Salzes ist bereits erwähnt; es diente zur Feststellung der Tatsache, daß bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Diamin ein Imidazol entstanden war.

Das Pikrat stellte ich durch Umsetzen des salzsauren Salzes mit Natriumpikrat in alkoholischer Lösung dar. Es kristallisiert in sehr kleinen Nädelchen von hellgelber Farbe.

Die Analyse stimmte mit der aufgestellten Formel überein.

0,1578 g Subst. gaben 0,3615 CO_2 und 0,0531 H_2O

C = 62,48 % H = 3,76 %.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$

C = 62,57 % H = 3,56 %.

Am leichtesten läßt sich das Nitrat erhalten durch einfachen Zusatz von verd. Salpetersäure zu einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes. Es kristallisiert in feinen weißen Nädelchen und läßt sich aus verd. Alkohol leicht umkristallisieren.

Trotzdem stimmten 2 Analysen zwar unter sich, aber nicht mit der Formel eines normalen Salzes überein.

1. 0,1128 g Subst. gaben 0,3112 CO_2 und 0,0485 H_2O
2. 0,1210 g Subst. gaben 0,3339 CO_2 und 0,0542 H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2 + HNO_3$.

C = 71,16 % H = 4,58 %.

Berechnet für: $2(C_{22}H_{16}N_2) + HNO_3 + H_2O$.

C = 75,6 % H = 5,0.

Gefunden: C = 75,24 % H = 4,81 %.

C = 75,26 % H = 4,89 %.

Das Doppelsalz mit $HgCl_2$ stellt einen weißen Körper dar, der ziemlich schwer in Alkohol löslich ist und aus demselben in Form kleiner Nädelchen kristallisiert. Er wird durch einfaches Zusammengeben beider alkoholischer Lösungen erhalten.

Eine Hg-bestimmung läßt auf folgende Zusammensetzung schließen:

$C_{22}H_{16}N_2 \cdot HCl + HgCl_2$.

0,2434 gaben 0,0924 HgS.

Berechnet: Hg = 3,25 %.

Gefunden: Hg = 3,27 %.

Bei den Versuchen, das Diamin mit Benzil oder Benzoin in gegenseitige Reaktion zu bringen, sowohl durch Erhitzen molekularer Mengen im Einschlußrohr mit etwas Alkohol oder Eisessig als durch Zusammenschmelzen der trockenen Substanzen, kam ich nur zu unzureichenden Resultaten.

Versuche Kohlenwasserstoffe aus den Diazoniumsalzen zu erhalten durch das Unschädlichmachen der Säure durch Pyridin führten ebenfalls zu unzureichenden Resultaten.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß ich die betreffenden Diazoniumsalzlösungen mit Pyridin neutralisierte, Alkohol zusetzte, den Stickstoff beseitigte und den Alkohol wieder abdestillierte; sodann säuerte ich mit H_2SO_4 an, um dann mittelst H_2O-Dämpfen die betreffenden Kohlenwasserstoffe überzutreiben. Die Entfernung des Stickstoffs beschleunigte ich bei den Versuchen teils durch Erwärmen auf dem Wasserbade, teils bei gewöhnlicher Temperatur durch beständiges Umrühren mittelst eines Rührapparates. Wohl ließ sich z. B. bei der Behandlung von Diazobenzolchlorid und Diazobenzolsulfat nach obiger Methode im Destillate Diphenyl nachweisen, doch war die Ausbeute minimal im Verhältnis zu anderen Methoden*).

---

*) L. Gattermann, Ber. 23, 1226 (1890) zusammen mit Dr. R. Ehrhardt.

E. Knoevenagel, Ber. 28, 2049 (1895).

Vorliegende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der kgl. Universität Erlangen auf Anregung des Herrn Professor Dr. O. Fischer angefertigt. Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir jederzeit hatte zuteil werden lassen und für das Interesse, das er meinen Studien entgegenbrachte, meinen allerherzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Siegfried Eilles, wurde am 24. Oktober 1878 zu Augsburg geboren als der Sohn des verstorbenen Hauptmanns Edmund Eilles und seiner Ehefrau Sophie, geb. Saurle. Ich bin Bayer und katholischer Konfession. Seit 1882 in München besuchte ich daselbst die Volksschule und das Wilhelmsgymnasium bis zur 6. Klasse. Dann widmete ich mich dem Berufe eines Apothekers und erhielt nach Ablauf der vorgeschriebenen Semester die Approbation an der Münchener Universität. Darauf widmete ich mich dem Studium der Chemie und bekleidete am pharmazeutischen Institute zu München die Stelle eines Vorlesungsassistenten. Im Wintersemester 1905 siedelte ich nach Erlangen über und machte nach Ablegung der Verbandsexaminas vorliegende wissenschaftliche Arbeit. Das nahrungsmittelchemische Studium fand seinen Abschluß durch das Staatsexamen im Herbste 1907. Im Juni-Juli 1908 bestand ich das Absolutorium am kgl. Realgymnasium zu Augsburg.